Münster. 1928, № 40

Phil. Diss.

Chemie

Über den Sättigungszustand innerer Komplexsalze

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Josef Topp
aus Beckum i. W.

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1928

Dekan: Herr Professor Dr. Benecke
Referent: Herr Professor Dr. Ley

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Januar 1926

Meinen lieben Eltern!

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Theoretischer Teil.

A. Optische Messungen an Kobaltisalzen 2
I. Spektralphotometrische Messungen am Glykokollkobalt . . 2
II. Quantitative Bestimmung der Absorptionsspektren der Kobaltisalze des Glykokolls, der Pikolinsäure und des Kobaltisulfats 5

B. Untersuchungen über die Konstitution der Glykokollkupfer-Ammoniakate 8
I. Verteilungsversuche 9
II. Löslichkeitsversuche 14
III. Leitfähigkeitsversuche 16
1. Am Glyzinkupfer 16
2. Am Kupferazetat 19

Praktischer Teil.

A. Die verwendeten Lösungsmittel und Präparate 22
I. Lösungsmittel 22
II. Präparate 22

B. Die Messungen 23
I. Absorptionsmessungen im Sichtbaren 23
II. Absorptionsmessungen im Ultraviolett 27
III. Verteilungsversuche 28
IV. Löslichkeitsversuche 29
V. Leitfähigkeitsversuche 30

Zusammenfassung 30

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0083

Allgemeines.

In ihren Arbeiten über innere Komplexsalze haben H. Ley und seine Mitarbeiter[1]) schon mehrfach hingewiesen auf den typischen Unterschied zwischen den Salzen der dreiwertigen Metalle einerseits und der zweiwertigen andererseits. Beim Kobaltiglykokoll $[Co(CO_2CH_2NH_2)_3]$ ist die große Beständigkeit augenscheinlich. Selbst starke Säuren vermögen keine Zersetzung des Salzes zu bewirken, und mit Ammoniak findet keine Reaktion mehr unter Bildung von Ammoniakaten statt. Durch qualitative Beobachtungen im sichtbaren Teile des Spektrums wurde von H. Ley und Winkler[2]) festgestellt, daß die Absorptionskurve für eine Lösung in 50%iger Schwefelsäure fast identisch ist mit der einer entsprechenden wäßrigen Lösung. Andererseits fällt bei den Innerkomplexsalzen zweiwertiger Metalle sofort die Tendenz zur leichten Addition von Ammoniak auf. Es sind auch feste Ammoniakate z. B. $Cu(CO_2CH_2NH_2)_2 2NH_3$ und wahrscheinlich noch höhere wie $Cu(CO_2CH_2NH_2)_2 4NH_3$ darstellbar. Daß bei der Aufnahme von Ammoniak eine durchgreifende Änderung in der Konstitution stattfindet, wurde von H. Ley[3]) auf optischem Wege wahrscheinlich gemacht.

In der vorliegenden Arbeit soll nun einerseits die der enormen Beständigkeit des Kobaltiglyzins parallel gehende optische Konstanz dieses Salzes durch spektralphotometrische Messungen bestätigt werden; andererseits sollen beim Kupferglykokoll, dem Repräsentanten der Innerkomplexe zweiwertiger Metalle, die Vorgänge genauer untersucht werden, die sich bei der Aufnahme von Ammoniak abspielen und die auch der optischen Inkonstanz zu Grunde liegen.

---

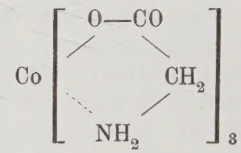
[1]) Ber. **42**, 354 (1909) und Ber. **47**, 2948 (1914).
[2]) Ber. **42**, 3894 (1909).
[3]) Ber. **42**, 354 (1909).

Theoretischer Teil.

A. Optische Messungen an Kobaltisalzen.

I. Spektralphotometrische Untersuchungen am Glykokollkobalt.

Dem Kobaltiglykokoll kommt als typischem Innerkomplexsalz diese Konstitution zu:



Die 3 Reste $OOC—CH_2—NH_2$ hat man sich in den 6 Ecken eines regulären Oktaeders angeordnet zu denken. Die Zahl der in erster Sphäre von dem Zentralatom festgehaltenen Atomgruppen beträgt also 6. Der Komplex ist nach Werner koordinativ gesättigt; seine äußerst geringe Neigung zur Ammoniakaddition ist deswegen sehr gut verständlich.

Mit dem Kobaltiglyzin wurden nun folgende spektralphotometrische Versuche vorgenommen:

1. Prüfung des Beerschen Gesetzes,
2. Vergleich der wäßrigen mit einer stark schwefelsauren Lösung,
3. Vergleich bei verschiedenen Temperaturen und
4. Vergleich verschieden alter Lösungen.

Es wurde zunächst der Absorptionsverlauf der wäßrigen Lösung im sichtbaren Spektralbereiche genau festgelegt. Die Messungen wurden am König-Martensschen Spektralphotometer ausgeführt[4]). Die Größe der Absorption wird durch den Extinktionskoeffizienten ε gegeben. Dieser ist, entsprechend der bekannten Beziehung $J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot d}$ (d ist die Schichtdicke in cm, J_0, J ist die Intensität des ein- und austretenden Lichtes bestimmter Wellenlänge), der reziproke Wert derjenigen Schichtdicke, die eine Lösung haben muß, damit das durchgehende Licht bis auf $^1/_{10}$ des auffallenden Lichtes durch

[4]) Siehe Methodischer Teil S. 23.

Absorption geschwächt wird. Wie allgemein üblich, wurden die Logarithmen der Molarextinktionen k, d. h. der Extinktionskoeffizienten multipliziert mit der jeweiligen Verdünnung v berechnet. Diese Werte, ermittelt aus verschiedenen Messungen, wurden auf der Ordinate eines Koordinatensystems abgetragen. Die Abszisse enthält die zugehörigen Wellenlängen als Schwingungszahlen $\frac{1}{\lambda}$. Die so erhaltene Kurve [5]) zeigt deutlich den selektiven Verlauf der Absorption. Das Maximum liegt, der violetten Farbe der Lösung entsprechend, im Gelbgrün (bei $\frac{1}{\lambda} = 1850$). Zwischen den Schwingungszahlen $\frac{1}{\lambda} = 2000$ und $\frac{1}{\lambda} = 2295$ ist eine Lücke, die mit den vorhandenen Lichtquellen nicht überbrückt werden konnte [6]).

Nach Festlegung dieser Kurve wurden 3 gut charakterisierte Wellenlängen herausgegriffen und bei diesen die weiteren Messungen ausgeführt.

1.

Zur Prüfung des Beerschen Gesetzes wurde eine 0,01 molare Lösung mit einer 0,005 molaren verglichen. Es wurden folgende gut übereinstimmende Werte für log k erhalten:

Tabelle 1.

$\frac{1}{\lambda}$	2295	1831	1613
m = 0,01	1,332	2,006	1,433
m = 0,005	1,333	2,007	1,434

2.

Zur Feststellung einer etwaigen Änderung der Absorption und damit auch der Konstitution des Glykokollkobalts durch starke Säuren wurde eine Lösung des Salzes in 50% Schwefelsäure gemessen. Die Werte, verglichen mit denen der wäßrigen Lösung, zeigt Tabelle 2:

---

[5]) Siehe den am Spektralphotometer gemessenen Teil (zwischen $\frac{1}{\lambda} = 1565$ und 2295) der in der Figur für das ganze Spektrum gezeichneten Kurve 1. Gelegentlich der Diskussion dieser Kurve soll auch auf einen Vergleich mit der von H. Ley und Winkler qualitativ gemessenen Kurve eingegangen werden.

[6]) Vgl. Method. Teil S. 24.

Tabelle 2:

$\frac{1}{\lambda}$	2295	1831	1613
log k in H_2O	1,332	2,006	1,433
log k in H_2SO_4	1,383	1,970	1,443

Auch hier sind die Abweichungen nur unbedeutend.

3.

Größer scheint ein Einfluß der Temperatur zu sein. Zum Teil lassen sich die Abweichungen wohl durch Versuchsfehler erklären, da sich Luftbläschenbildung an den Quarzflächen nicht vermeiden läßt. Es wurde eine wäßrige Lösung in einer elektrisch heizbaren Küvette bei 60° gemessen. Folgende Werte wurden beobachtet:

Tabelle 3.

$\frac{1}{\lambda}$	2295	1613
log k bei 20°	1,343	1,425
log k bei 60°	1,388	1,488

4.

Um darzutun, daß auch bei sehr langer Einwirkung von Schwefelsäure keine nennenswerte Zersetzung stattfindet, wurden in der folgenden Tabelle die Absorptionsdaten einer Lösung in 50%iger Schwefelsäure, die 2 Jahre lang in einer Ampulle eingeschmolzen aufbewahrt wurde, verglichen mit denen einer frisch angesetzten von der gleichen Konzentration:

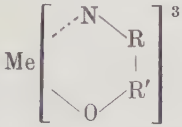
Tabelle 4.

$\frac{1}{\lambda}$	2295	1831	1613
log k (frische Lösung)	1,383	1,970	1,443
log k (alte Lösung)	1.370	1,967	1,425

Abgesehen von der Tabelle 3 stimmen die Werte in den Zusammenstellungen verhältnismäßig gut überein. Das darf wohl als Beweis angesehen werden für den äußerst gesättigten Charakter des Cobaltiglyzinkomplexes. Ein geringer Einfluß der Temperatur ist nach Tabelle 3 unverkennbar. Doch ist die Vergrößerung der Absorption mit der Temperaturerhöhung eine bei vielen Stoffen beobachtete Tatsache, für die keineswegs immer chemische Gründe verantwortlich gemacht werden können, zumal dann nicht, wenn es sich wie hier nur um geringfügige Änderungen handelt. Diese geringe Verschiebung der Absorptionskurve nach Rot dürfte in dem Absorptionsmechanismus begründet sein.

II. Quantitative Bestimmung des Absorptionsverlaufes der Kobaltisalze des Glykokolls, der Pikolinsäure und des Kobaltisulfates.

Im vorhergehenden wurde aus der Unveränderlichkeit der Absorption des Kobaltiglykokolls den verschiedensten Einflüssen gegenüber auf den gesättigten Zustand des Komplexes $[Co(CO_2—CH_2—NH_2)_3]$ geschlossen. Analog ist der Absorptionsverlauf, falls bei ähnlichem Sättigungszustand die Bindung des zentralen Metallatoms durch Haupt- und Nebenvalenzen durch die gleichen Atome O und N sich vollzieht, während die anderen Ringglieder R und R′ (siehe folgende Formel) Verschiedenheiten aufweisen können:



Die Farbe ist, worauf frühere Beobachtungen hinweisen, in erster Linie durch die Absättigung: $Me\begin{matrix}N\\O\end{matrix}$ bestimmt. Ich konnte hierfür ein Beispiel im Kobaltipikolat erbringen, das früheren Beobachtungen zufolge auch in einer roten und violetten Form auftritt, die im Verhältnis von Stereoisomeren stehen und deren Absorption früher qualitativ gemessen wurde [7]). Ich habe die Absorption dieses Salzes und des Glyzinkobalts im Sichtbaren und Ultravioletten gemessen.

Die Messungen im sichtbaren Teile des Spektrums wurden wie oben am König-Martensschen Spektralphotometer ausgeführt. Im ultravioletten Teile wurde nach der etwas abgeänderten Methode von V. Henri [8]) verfahren. Sämtliche Lösungen sind in 50%iger Schwefelsäure gemessen, mit Ausnahme des Kobaltiglyzins, das, soweit die Beobachtungen am Spektralphotometer in Betracht kommen, in Wasser gelöst war. Doch sind die Abweichungen nach der Tabelle 2 nur sehr gering.

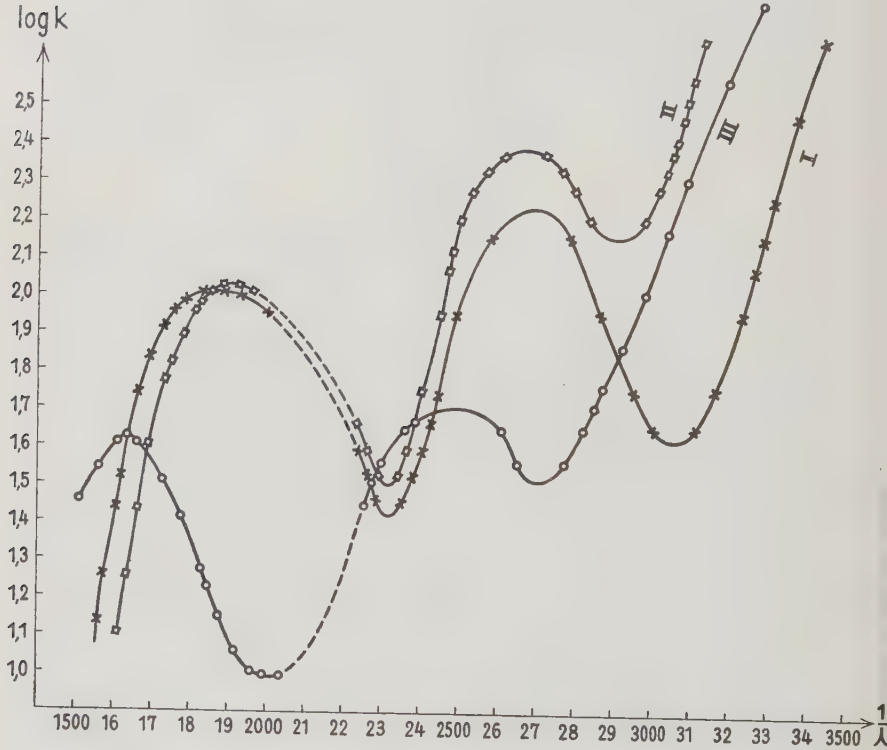
In der Figur sind die aus den Messungen berechneten logarithmischen Molarextinktionen log k in Abhängigkeit gesetzt von den jeweiligen Schwingungszahlen $\frac{1}{\lambda}$.

Es erschien zweckmäßig, die Schwingungszahlen, bei denen die Absorptionsmaxima und -minima gemessen wurden, in einer Tabelle zahlenmäßig zusammenzustellen. Um die hier gefundenen Werte mit den früher durch qualitative Messungen beobachteten vergleichen zu können, wurden die letzteren in Klammern beigefügt.

[7]) Ber. **50**, 1123 (1917).
[8]) Physik. Zt. **14**, 515 (1913).

Tabelle 5.

		$\frac{1}{\lambda}$ max.	$\frac{1}{\lambda}$ max.	$\frac{1}{\lambda}$ min.	$\frac{1}{\lambda}$ min.
Co-Glyz.	quant.	1850	2690	2325	3060
	qual.	(1950)	(2680)	(2320)	(3070)
Co-Pik.	quant.	1900	2675	2325	2920
	qual.	(1950)	(2680)	(2315)	(2910)
Co-Sulf.	quant.	1635	2500	2050	2720



I = Kobalti-Glyzin

II = Kobalti-Pikolat

III = Kobalti-Sulfat

Ein größerer Unterschied zwischen den qualitativ und quantitativ ermittelten Werten besteht demnach nur beim Absorptionsmaximum im

sichtbaren Teile. Hier betragen die Abweichungen allerdings für Kobaltglyzin 100 und für das Pikolat 50 Einheiten. Die Figur zeigt den auffallend ähnlichen Verlauf der Kurven I und II im sichtbaren sowie teilweise auch noch im langwelligen ultravioletten Teile des Spektrums. Bei kürzeren Wellen verläuft die Absorptien des Pikolates bedeutend höher. Diese Tatsache weist wohl darauf hin, daß im kurzwelligen Gebiete ein spezifischer Einfluß der Gruppen R—R′ (siehe obige Formel) sich geltend macht, der im langwelligen Gebiete fehlt. Hier ist die Absorption in überragendem Maße von dem koordinativ gesättigten Komplex als solchem abhängig, d. h. von dem Grade seiner Sättigung sowie der Bindung $Me\langle^{N}_{O}$, nicht so sehr von der Art und Beschaffenheit der in ihm anwesenden Moleküle.

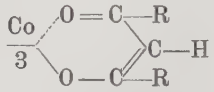
Es hatte in diesem Zusammenhange ein Interesse, die Absorption eines möglichst einfachen Kobaltisalzes, d. h. die des Kobaltiions zu untersuchen und mit der der Innerkomplexe zu vergleichen. Das Kobaltisulfat [9]), der einzige leicht darstellbare Vertreter der Salze des dreiwertigen Kobalts, hat die Zusammensetzung: $Co_2(SO_4)_3 18H_2O$, ist in festem Zustande grün und löst sich in Wasser zu einer intensiv grünen Lösung, die allerdings äußerst zersetzlich ist und unter Sauerstoffabgabe und Bildung von Kobaltosulfat zerfällt. In wäßriger Lösung ist wohl zweifellos der Hexaquokomplex $[Co(6H_2O)]^{\cdots}$ in Analogie mit der entsprechenden Chromiverbindung vorhanden.

Die Absorptionskurve des Hexaquokomplexes weist 2 Maxima bei $\frac{1}{\lambda} = 1640$ und $\frac{1}{\lambda} = 2800$ auf, die zweifellos den Maximis des Glyzinkobalts bei 1850 und 1690 (bzw. den analogen Werten beim Kobaltipikolat) entsprechen. Charakteristisch sind ferner die wesentlich kleineren k-Werte des Aquokomplexes im Vergleich zu denen der inneren Komplexe. Die beim Kobaltisulfat beobachtete Verschiebung der Maxima nach längeren Wellen entspricht durchaus den bisherigen Erfahrungen, nach denen der Ersatz von Wasser durch Aminogruppen hypsochrom wirkt.

Die Bindung des Co-Ions durch den O-haltigen Rest CO-O entspricht einer Verkettung mit einem Wassermolekül. In diesem Zu-

[9]) E. Oberer, Diss. Zürich 1903.

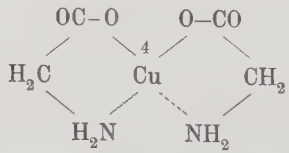
sammenhange ist daran zu erinnern, daß auch die Kobaltisalze des Acetylacetons und ähnlicher Verbindungen grün sind, d. h. dieselbe Farbe aufweisen wie der Aquokomplex.



Es ist noch zu bemerken, daß die Kurve III nicht mit derselben Genauigkeit festgelegt werden konnte wie die Kurven I und II. Der Grund hierfür ist dieser: Das Kobaltisulfat zeigt, wie schon erwähnt, eine außerordentlich große Tendenz zur Reduktion. In den durchstrahlten Lösungen ist demnach stets auch Kobaltosulfat zugegen. Der hierdurch bedingte Verlust am Kobaltisalz kann durch Konzentrationsbestimmungen vor und nach der Messung ermittelt und rechnerisch ausgeglichen werden[10]). Da jedoch auch dem gebildeten Kobaltosulfat eine geringe Absorption zukommt, kann diese den Absorptionsverlauf des Kobaltisulfats merklich beeinflussen.

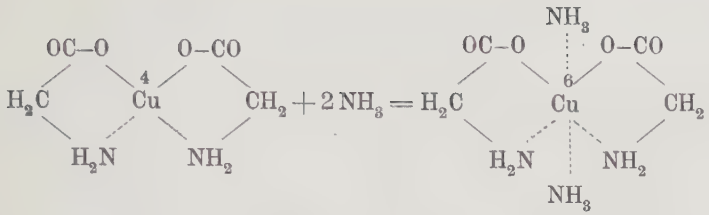
B. Untersuchungen über die Konstitution der Glykokollkupferammoniakate.

Im Gegensatz zum Kobaltiglykokollkomplex, in dem das Zentralatom, seiner Dreiwertigkeit entsprechend, die Koordinationszahl 6 besitzt, ist im festen Glyzinkupfer die Koordinationszahl des Kupfers 4. Man nimmt in der Regel eine plane Anordnung der Valenzen und Nebenvalenzen an.



Da auch für das Zentralatom Kupfer die maximale Koordinationszahl 6 Gültigkeit hat, wie die Existenz folgender fester Komplexe beweist, $[Cu\,en_3]\,Br_2$, $[Cu\,6\,NH_3]Cl_2(Br_2)$, $[Cu\,6\,Pyr]Cl_2(Br_2)$, liegt es nahe, anzunehmen, daß im Glykokollkupfer 2 Restvalenzen offen bleiben, die sich bei Gegenwart von anderen Molekülen wie Ammoniak, in denen ebenfalls noch freie Restvalenzen angenommen werden müssen, zu sättigen suchen. Die Reaktion könnte demnach in folgender Weise verlaufen:

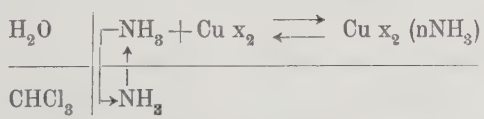
[10]) Siehe Method. Teil S. 26.



I. Verteilungsversuche.

Die folgenden Versuche sollen zunächst Aufschluß geben über die Zahl der vom Glykokollkupfer in wäßriger Lösung aufgenommenen Ammoniakmoleküle. Hier schienen Verteilungsversuche am besten zum Ziele zu führen.

Schon Dawson[11]) benutzte in seiner Arbeit über die Natur der ammoniakalischen Kupfersulfatlösungen mit Erfolg die Verteilungsmethode. Diese ist im wesentlichen eine Anwendung des Nernstschen Verteilungssatzes. Ammoniak ist löslich sowohl in Wasser wie auch in Chloroform. Stehen die beiden Flüssigkeiten miteinander in Berührung, so stellt sich ein ganz bestimmtes Verhältnis $\frac{C^{(H_2O)}}{C^{(CHCl_3)}}$, der Löslichkeit in Chloroform zu der in Wasser ein, das nur von der Temperatur und untergeordnet auch von der Gesamtammoniakkonzentration abhängt. Ist nun in der wäßrigen Phase ein Stoff gelöst, der sich mit dem Ammoniak zu verbinden vermag, so vermindert sich natürlich die Konzentration des freien Ammoniaks in dieser Phase. Die Verhältnisse werden vielleicht noch klarer an Hand des folgenden Schemas:



In der Wasserphase spielt sich das Reaktionsgleichgewicht ab. Je weitgehender sich das Ammoniakat bildet, desto kleiner wird die Konzentration des freien Ammoniaks. Auf Grund des konstanten Verteilungsverhältnisses $\frac{NH_3{}^{(H_2O)}}{NH_3{}^{(CHCl_3)}}$ muß damit auch die Konzentration des Ammoniaks in der Chloroformphase abnehmen. Umgekehrt ist,

[11]) Journ. of the Chem. Soc. **89**, 1666 (1906).

falls das Verteilungsverhältnis $\frac{C^{(H_2O)}}{C^{(CHCl_3)}}$ bekannt ist, die Ammoniakkonzentration in der Chloroformphase, die durch Titration leicht experimentell ermittelt werden kann, ein Maß für die Konzentration des freien Ammoniaks in der Wasserphase. Es ist nämlich:

Gleichung 1: $C'_w = k \cdot c'$.

Hier bedeuten:

C'_w die Konzentration des ungebundenen Ammoniaks in der Wasserphase bei Gegenwart des Kupfersalzes,

c' die Ammoniakkonzentration in der Chloroformphase ebenfalls bei Gegenwart des Salzes und

k den Verteilungskoeffizienten.

War nun C_w die ursprüngliche Ammoniakkonzentration (vor der Zugabe des Salzes) in der Wasserphase, so ist die Konzentration des im Komplex gebundenen Ammoniaks:

$$NH_3\,(\text{geb.}) = C_w - C'_w$$

oder nach Gleichung 1:

Gleichung 2: $NH_3\,(\text{geb.}) = C_w - k \cdot c'$.

Das Verhältnis der Konzentration der gebundenen Ammoniakmoleküle zu der der gelösten Salzmoleküle möge mit n bezeichnet werden; dann ist

Gleichung 3: $$\frac{NH_3\,(\text{geb.})}{m} = \frac{C_w - k \cdot c'}{m} = n.$$

m ist die Molarkonzentration des gelösten Kupfersalzes.

Dawson hat auf drei Störungsfaktoren hingewiesen, die bei einer genauen Bestimmung des n-Wertes ins Gewicht fallen und auf einer Änderung des Verteilungsverhältnisses $\frac{C^{(H_2O)}}{C^{(CHCl_3)}}$ beruhen. Zwei davon, die durch die gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Chloroform bedingt sind, können hier ihrer Kleinheit wegen unberücksichtigt bleiben. Der dritte Faktor muß dagegen in Rechnung gesetzt werden: es ist das die Aussalzwirkung, die ein in der Wasserphase gelöster Körper auf die Verteilung des Ammoniaks in den beiden Phasen ausübt. Es verschiebt sich das Verhältnis $\frac{C^{(H_2O)}}{C^{(CHCl_3)}}$ zugunsten des Chloroforms. Der Betrag dieser Verschiebung kann auf direktem Wege nicht gemessen werden; nach Dawson wächst er jedoch stark an mit dem Ionisationsgrade des gelösten Salzes und ist auch von der Natur der betreffenden Ionen abhängig. Für denselben Elektrolyten hängt die Änderung des Verteilungsquotienten, die durch den Aus-

druck $k - k'$ bezeichnet werden möge, nur ab von der Konzentration des Salzes, ist also unabhängig von der Ammoniakkonzentration. Daraus folgt, daß die Werte $\frac{k-k'}{m}$ konstant sind. Dawson hat diese Konstante für Natriumsulfat experimentell ermittelt und annähernd gleich 10 gefunden.

Zur Kontrolle wurde eine Messung mit Kaliumsulfat ausgeführt und der von Dawson gefundene Wert bestätigt.

Tabelle 6.

m	C_w	c	k	C'_w	c'	k'	$\frac{k-k'}{m}$
0,1	1,719	0,0723	23,77	1,716	0,0754	22,78	9,9

Die Ammoniakkonzentrationen C_w und c vor bzw. C'_w und c' nach der Zugabe des Kaliumsulfats konnten hier sämtlich durch Titration bestimmt werden.

Die Konstante $\frac{k-k'}{m}$, die mit δ bezeichnet werden möge, kann natürlich nicht für Kupferglyzin ermittelt werden. Sie muß aber wegen der geringen Dissoziation dieses Salzes sehr viel kleiner sein als für das stark dissoziierte Natrium- oder Kaliumsulfat. Folglich muß sie zwischen den Grenzwerten $\delta = 0$ und $\delta = 10$ liegen.

Aus der Gleichung $\delta = \frac{k-k'}{m}$ ergibt sich für den wirklichen Verteilungskoeffizienten:

$$k' = k - \delta m .$$

Setzt man diesen Wert $k - \delta m$ in die oben abgeleitete Gleichung 3:

$$n = \frac{C_w - k c'}{m}$$

ein, so erhält man:

$$n = \frac{C_w - (k - \delta m) c'}{m}$$

oder nach Umformung Gleichung 4:

$$n = \frac{C_w - k c'}{m} + \delta c' .$$

In dieser Gleichung sind die Konzentrationsgrößen m, C_w und c' leicht experimentell zu ermitteln; nicht so der Verteilungskoeffizient k.

Dawson, der mit relativ geringen Ammoniakkonzentrationen arbeitete, konnte ihn aus einer einfachen Gleichung:

$$k = 26{,}16 - 34{,}14\ c'$$

berechnen. Bei größeren Konzentrationen (von etwa $C_w = 1$ an) fügen sich indessen die k-Werte dieser einfachen linearen Beziehung nicht mehr.

Zur Ermittlung der k-Werte in einem großen Konzentrationsbereiche ($C_w = 0{,}25$ bis 8,2) wurden nun einige Verteilungskoeffizienten durch Bestimmung der Ammoniakkonzentrationen in beiden Phasen berechnet.

In der Tabelle 7 bedeuten C_w und c die Ammoniakkonzentrationen in der Wasser- bzw. Chloroformphase. k ist der bei 20° gefundene Verteilungskoeffizient.

Tabelle 7.

C_w	c	k
0,2406	0,00935	25,74
0,865	0,0346	25,02
0,969	0,0390	24,87
1,385	0,0569	24,35
1,600	0,0666	24,01
1,725	0,0721	23,91
2,872	0,1278	22,48
3,633	0,1693	21,46
4,488	0,2212	20,29
5,145	0,2687	19,15
5,663	0,3027	18,71
7,222	0,4348	16,61
7,943	0,5097	15,58

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten k von der Ammoniakkonzentration in der Chloroformphase c wurde durch eine schwach gewölbte Kurve festgelegt, aus der durch graphische Interpolation für jedes c′ das entsprechende k leicht ermittelt werden konnte. Die Berechnung der Zahl n nach der Gleichung 4:

$$n = \frac{C_w - k\,c'}{m} + \delta\,c';$$

bot so keine Schwierigkeiten mehr.

Bei den in der Tabelle 8 zusammengestellten Messungen wurde die Kupferglyzinkonzentration (m) nur wenig geändert, während die Gesamtammoniakkonzentration ($C^{(tot)}$) von 0,25 bis 7,6 gesteigert wurde. C_w und c′ sind wieder die Ammoniakkonzentrationen der Wasser- bzw. Chloroform-Phase. k wurde durch Interpolation gefunden. n gibt das Verhältnis $\frac{NH_3\ (geb.)}{Cu\text{-}Glyz.}$ an bei der Annahme $\delta = 0$ und $\delta = 10$.

Tabelle 8.

$C^{(tot)}$	$C_w^{(H_2O)}$	$c'^{(CHCl_3)}$	k	m	n ($\delta = 0$)	n ($\delta = 10$)
0,2582	0,250	0,00818	25,74	0,03125	1,26	1,34
1,4403	1,3940	0,0463	24,61	0,1615	1,58	2,04
1,4403	1,3907	0,0496	24,52	0,1093	1,59	2,09
1,665	1,6059	0,0591	24,21	0,0974	1,79	2,38
1,665	1,6060	0,0598	24,18	0,0872	1,81	2,41
2,8701	2,7578	0,1123	22,82	0,0985	1,98	3,09
3,820	3,6607	0,1594	21,62	0,0999	2,15	3,74
3,820	3,6600	0,1597	21,62	0,0953	2,17	3,77
5,804	5,5258	0,2782	19,05	0,0968	2,34	5,12
7,657	7,2421	0,4149	16,80	0,1069	2,54	6,69

Es ist leicht zu sehen, daß die Zahl n mit steigender Ammoniakkonzentration rasch anwächst. Diese Zunahme ist viel größer, wenn die Ammoniakverdrängungswirkung des gelösten Kupfersalzes berücksichtigt wird. Doch erreicht sie dann einen derartig hohen Betrag, daß die Werte für $\delta = 0$ schon aus diesem Grunde wahrscheinlicher sein dürften.

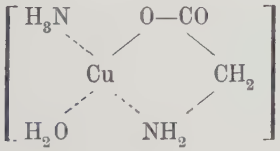
Über die Einwirkung von Ammoniak auf ein nullwertiges Komplexsalz kann man sich folgende Vorstellung machen. In erster Phase werden 1 bzw. 2 Moleküle aufgenommen. Es wäre nun denkbar, daß zunächst eine Anlagerungsverbindung entstände, d. h. daß die Bildung eines koordinativ gesättigten Komplexes von der folgenden Konstitution stattfände:

$$[2\,NH_3Cu(CO_2{-}CH_2{-}NH_2)_2] \text{ oder}$$

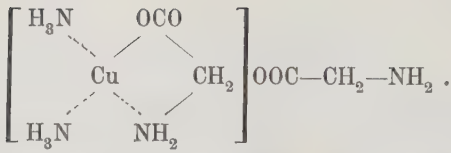
$$\left[\begin{matrix}NH_3\\H_2O\end{matrix} Cu(CO_2{-}CH_2{-}NH_2)_2\right]$$

Die früher erhaltenen festen Komplexe des Glyzinkupfers mit zwei Molekülen Ammoniak können sehr wohl dem Typus der koordinativ gesättigten Anlagerungsverbindungen entsprechen.

Wie aber die späteren Versuche unter III zeigen, herrscht bei den Komplexen in wäßriger Lösung die Tendenz, einen der Glyzinreste als Ion abzustoßen, womit dann eine intramolekulare Änderung der Konstitution Hand in Hand geht, etwa im Sinne der Formeln:



$OOC{-}CH_2{-}NH_2$ oder



Wie aus der Tabelle 8 hervorgeht, werden bei großen Ammoniakkonzentrationen mehr als 2 Moleküle Ammoniak aufgenommen. Es ist wahrscheinlich, daß die Aufnahme von weiteren Molekülen unter Abspaltung des zweiten Glyzinrestes und Bildung kationischer Komplexe mit 3 bzw. 4 Ammoniakmolekülen vor sich geht, so daß folgende Komplexe in konzentrierten Ammoniaklösungen vorhanden wären:

$$[Cu3NH_3H_2O](CO_2CH_2NH_2)_2 \text{ oder } [Cu4NH_3](CO_2CH_2NH_2)_2 .$$

Eine allmähliche Addition von Ammoniak an innere Komplexsalze wurde wiederholt beobachtet, so z. B. beim Kupferazetylazetonat[12]). Da es sich jedoch hier um feste Komplexe handelt, läßt sich der Mechanismus dieser Reaktion nicht ohne weiteres vergleichen mit den Vorgängen, die sich bei der Aufnahme von Ammoniak in wäßriger Lösung abspielen.

II. Löslichkeitsversuche.

Die Verteilungsversuche wurden ergänzt durch Messungen der Löslichkeitserhöhung von Glyzinkupfer in ammoniakalischen Lösungen verschiedener Konzentration. Während die Verteilungsversuche sämtlich mit relativ hohen Ammoniakkonzentrationen durchgeführt werden mußten, konnten hier kleinere Konzentrationen gewählt werden.

Wendet man auf die Reaktion:

$$Cu(CO_2—CH_2—NH_2)_2 + n\,NH_3 = (n\,NH_3)Cu(CO_2—CH_2—NH_2)_2$$

unter der Voraussetzung, daß sich nur ein Ammoniakat bildet, sei es nun mit einem oder mehreren Molekülen, das Massenwirkungsgesetz an, so würde dieses lauten:

$$\frac{C \cdot C_1^{\,n}}{C_2} = K'.$$ Hier bedeuten:

C die Konzentration des unveränderten Glyzinkupfers in Molen pro Liter,

C_1 die Konzentration des ungebundenen Ammoniaks,

---

[12]) H. Ley, Ber 47, 2950 (1914).

C_2 die Konzentration des gebildeten Ammoniakates und
n die Anzahl der von einem Kupferglyzinmolekül aufgenommenen Ammoniakmoleküle.

Läßt man die Reaktion sich in einer in bezug auf Glykokollkupfer gesättigten Lösung abspielen, so wird C konstant. Wir haben dann:

$$\frac{C_1^{\,n}}{C_2} = K\,.$$

C_2 kann durch Wägung nach Eindampfen der Lösung ermittelt werden, C_1 ergibt sich aus der Differenz: $C_0 - n \cdot C_2$, in der C_0 die Gesamtammoniakkonzentration bedeutet.

Der Wert für n ist noch unbekannt, müßte aber, falls der Reaktionsverlauf der oben gestellten Voraussetzung genügt, d. h., wenn sich nur ein Körper bildet, gleich 1 oder 2 sein und könnte durch Probieren erhalten werden.

Durch Löslichkeitsversuche wurde nun das Verhältnis:

$$K = \frac{C_1^{\,n}}{C_2} = \frac{(C_0 - C_2 \cdot n)^n}{C_2}$$

für verschiedene Ammoniakkonzentrationen ermittelt. Tabelle 9 enthält die durch Einsetzen von verschiedenen n-Werten berechneten Konstanten (K).

Tabelle 9.

C_0 (NH_3)	C_2	n = 0,5	n = 1	n = 1,5	n = 2
0,0779	0,01457	20,47	4,34	0,91	0,164
0,1853	0,03331	12,38	4,56	1,50	0,42
0,5532	0,0932	7,64	4,94	2,85	1,44
0,9181	0,1452	6,34	5,32	4,04	2,71

Wie aus der Tabelle 9 ersichtlich ist, stimmen die Konstanten für n = 2 sehr schlecht überein. Diese Tatsache dürfte ein Beweis sein, daß unter den Versuchsbedingungen, d. h. bei geringen Ammoniakkonzentrationen, ein Ammoniakat:

$$(2\,NH_3)Cu(CO_2{-}CH_2{-}NH_2)_2$$

in der Lösung nicht vorhanden ist. Weit bessere Übereinstimmung wurde für n = 1 erhalten, so daß unter den gegebenen Verhältnissen, also bei kleinen Ammoniakkonzentrationen, ein Komplex von der Zusammensetzung:

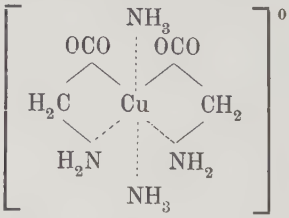
$$NH_3Cu(CO_2{-}CH_2{-}NH_2)_2 \text{ bzw. } H_2O\,NH_3Cu(CO_2{-}CH_2{-}NH_2)_2$$

in der Lösung vorherrscht.

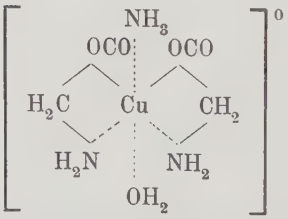
Daß keine strenge Übereinstimmung erzielt wurde, hängt zweifellos damit zusammen, daß außer dem Monoammoniak noch ein Diammoniakat — im Gleichgewicht mit dem Glyzinkupfer und dem Monoammoniakat — anwesend ist, das ja auch bei größeren Ammoniakkonzentrationen durch die Verteilungsversuche mit Sicherheit nachgewiesen wurde.

III. Leitfähigkeitsmessungen am Glyzinkupfer.

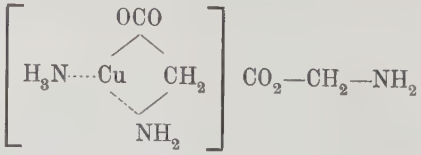
Eine weitere Entscheidung über die Konstitution der in der Lösung durch die vorher geschilderten Methoden nachgewiesenen Komplexe konnte nun mit Hilfe von Leitfähigkeitsversuchen getroffen werden. Haben die Ammoniakadditionsprodukte des Glycinkupfers die Konstitution nullwertiger Anlagerungsverbindungen wie:

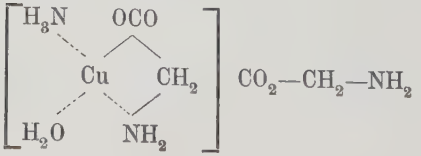


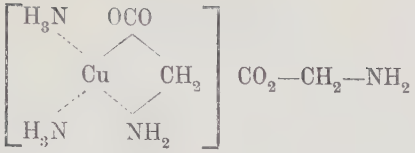
oder

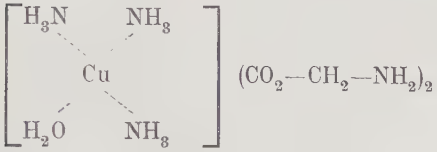


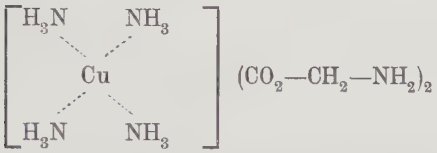
so sollte man erwarten, daß die Verbindungen in Lösung nicht leiten, während bei Einlagerungsverbindungen im Sinne der Formeln:











Leitfähigkeit zu erwarten ist; denn es ist anzunehmen, daß derartige Verbindungen Kationen von verhältnismäßig starker Elektroaffinität enthalten, da analoge Salze weitgehend dissoziiert sind.

Es wird sich demnach durch die Messung der Leitfähigkeit des Gemisches: Glykokollkupfer und Ammoniak feststellen lassen, ob nullwertige oder dissoziierte Komplexe vorhanden sind.

Es wurden bei 18° zwei Messungsreihen ausgeführt, bei denen unter Konstanthaltung der Kupferglyzinkonzentration ($V_1 = 64$ bzw. 32 äquiv.) die Konzentration des Ammoniaks variiert wurde.

In den Tabellen 10 und 11 ist:

V_1 die Verdünnung des Glyzinkupfers ausgedrückt in Litern, die ein Grammäquivalent gelöst enthalten;

V_2 die Verdünnung des Ammoniaks;

$\varkappa$ die experimentell gefundene spezifische Leitfähigkeit des Gemisches Kupferglykokoll und Ammoniak;

$\varkappa'$ die spezifische Leitfähigkeit des gesamten Ammoniaks (durch graphische Interpolation aus den Werten von Kohlrausch gewonnen [13]).

Die letzte Spalte $(\varkappa - \varkappa')10^3$ zeigt also die Erhöhung der Leitfähigkeit des Gemisches gegenüber der des reinen Ammoniaks.

---

[13]) Kohlrausch und Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 168 (1916).

Tabelle 10.

$V_1 = 64$ (äquiv.)

$V_2(NH_3)$	$\varkappa \cdot 10^3$	$\varkappa' \cdot 10^3$	$[(\varkappa - \varkappa') \cdot 10^3]$
4	0,735	0,5	0,235
8	0,534	0,37	0,164
16	0,360	0,261	0,099
32	0,243	0,18	0,063
64	0,175	0,123	0,052
128	0,130	0,084	0,046
256	0,0978	0,0578	0,040
512	0,0732	0,0404	0,0327

Tabelle 11.

$V_1 = 32$ (äquiv.)

$V_2(NH_3)$	$\varkappa \cdot 10^3$	$\varkappa' \cdot 10^3$	$[(\varkappa - \varkappa') \cdot 10^3]$
8	0,622	0,37	0,252
16	0,437	0,261	0,176
32	0,307	0,18	0,127
64	0,207	0,123	0,084
128	0,156	0,084	0,072
256	0,115	0,058	0,057

Zu einer angenäherten Kenntnis der dem gelösten Ammoniakat zukommenden Leitfähigkeit kommen wir durch folgende Überlegung: Wir nehmen an, daß das gelöste Glyzinkupfer ($V_1 = 64$) 1 Molekül Ammoniak addiert hätte (unter Berücksichtigung, daß die Verdünnung in Äquivalenten gegeben ist, also 0,5 Mole), dann berechnet sich in einfacher Weise die Verdünnung des freien Ammoniaks (V'_2 in den folgenden Tahellen 12 und 13) sowie deren spezifische Leitfähigkeit $\varkappa'$. Die Differenz $\varkappa - \varkappa'$ wird somit angenähert dem gelösten Ammoniakat zukommen, und $(\varkappa - \varkappa') \cdot V_1 \cdot 10^3$ angenähert dessen Äquivalentleitfähigkeit Λ darstellen. Die Abnahme dieser Werte bei zunehmender Verdünnung des Ammoniaks erklärt sich in einfacher Weise aus dem durch die Verringerung des Ammoniaküberschusses notwendig bedingten Zerfall des Komplexes unter Rückbildung von Glyzinkupfer. In den folgenden Tabellen sind die Rechnungen für die ersten 4 bzw. 3 Verdünnungen des Ammoniaks durchgeführt bei einer Konzentration des Glyzinkupfers von $V_1 = 64$ und $V_1 = 32$.

Tabelle 12.

$V_1 = 64$ (äquiv.)

V_2 NH_3	V'_2 (freies NH_3)	$\varkappa \cdot 10^3$ (gef. Leitf.)	$\varkappa' \cdot 10^3$ (freies NH^3)	$(\varkappa - \varkappa') \cdot 10^3$ 10^3	$\Lambda =$ $(\varkappa - \varkappa') V_1 \cdot 10^3$
4	4,13	0,735	0,496	0,239	15,30
8	8,53	0,534	0,358	0,176	11,26
16	18,3	0,360	0,243	0,117	7,49
32	42,7	0,243	0,155	0,088	5,63

Tabelle 13.

$V_1 = 32$

V_2 NH_3	V'_2 (freies NH_3)	$\varkappa \cdot 10^3$ (gef. Leitf.)	$\varkappa' \cdot 10^3$ (freies NH_3)	$(\varkappa - \varkappa') \cdot 10^3$ 10^3	$\Lambda =$ $(\varkappa - \varkappa') V_1 \cdot 10^3$
8	9.14	0,623	0,347	0,276	8,83
16	21,3	0,437	0,225	0,212	6,78
32	64	0,307	0,123	0,184	5,89

Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß die Rechnungen Überschlagsrechnungen sind. Auch ist zu berücksichtigen, daß die gefundene Leitfähigkeit $\varkappa$ nicht genau aus der Summe der Leitfähigkeit des Kupferammoniakkomplexes und der des ungebundenen Ammoniaks gebildet wird, sondern nach Arrhenius ist bei Anwesenheit von nicht oder nur schwach dissoziierten Molekülen infolge der Ionenreibung die summale Leitfähigkeit stets geringer als die der Komponenten. Auf diese Tatsache hat auch Bonsdorff[14]) gelegentlich seiner Arbeit über die Natur der Metallammoniakbasen hingewiesen.

Man sieht aus den Tabellen, daß die Leitfähigkeit des Gemisches Kupferglykokoll und Ammoniak bedeutend größer ist, als die der Komponenten (die Eigenleitfähigkeit des reinen Kupferglykokolls braucht ihrer Kleinheit wegen nicht beachtet zu werden). Der Betrag der Leitfähigkeitserhöhung hängt stark ab von der Ammoniakkonzentration.

Darum darf wohl der Schluß gezogen werden, daß sich in der Lösung dissoziierte Komplexe befinden, die mit solchen, die den Säurerest noch koordinativ gebunden enthalten, im Gleichgewicht stehen.

Charakteristisch ist ferner (siehe Tabelle 10 u. 11), daß schon bei sehr geringen Ammoniakkonzentrationen ($V_2 = 512$) eine Erhöhung der Ammoniakleitfähigkeit und damit auch unter diesen Bedingungen die Bildung von Einlagerungsverbindungen erfolgt.

2. Leitfähigkeitsmessungen am Kupferazetat.

Nach diesem Befund schien es nun von Vorteil zu sein, das dem Glykokoll entsprechende Salz, das Kupferazetat, auf seine Leitfähigkeit in ammoniakalischer Lösung zu untersuchen.

Im Kupferazetat ist nach Sidgwick und Tizard[15]) in der rein wäßrigen Lösung nur der eine Säurerest ionisiert:

---

[14]) Zt. f. an. Chem. **41**, 132 (1904).
[15]) Journ. Chem. Soc. **93**, 187 (1908).

$$\left[\begin{matrix} & OOC{-}CH_3 \\ Cu & \\ & H_2O \end{matrix}\right]{-}OOC{-}CH_3$$

Durch den Eintritt geringer Ammoniakmengen geht auch der zweite Säurerest in den Ionenzustand über unter Bildung normaler Ammoniakate, etwa

$$\left[\begin{matrix} & 2\,NH_3 \\ Cu & \\ & 2\,H_2O \end{matrix}\right](CO_2CH_3)_2$$

Durch Addition von weiteren Ammoniakmolekülen entsteht auch hier der koordinativ abgesättigte kationische Komplex: $[Cu4NH_3]$. Doch bringt dieser letzte Vorgang natürlich keine Änderung der Dissoziationsverhältnisse mehr mit sich.

Wegen der leicht eintretenden Zersetzung mußte das Azetat bei einem größeren Ammoniaküberschuß gemessen werden. Da dieses Salz fast genau 4 Moleküle Ammoniak aufnimmt, konnte hier die Menge des gebundenen Ammoniaks in Rechnung gesetzt werden.

Tabelle 14.

V_1 (Cu-azetat) = 64 (äquiv.).

$V_2(NH_3)$	$\varkappa \cdot 10^3$	v'_2	$\varkappa' \cdot 10^3$ (NH_3)	$(\varkappa - \varkappa') 10^3$	$\varkappa \cdot 10^3$ (H_2O)
1	1,83	1,03	0,90	0,93	0,69
2	1,67	2,13	0,68	0,99	0,69
4	1,52	4,57	0,48	1,04	0,69

Zunächst ist zu sehen, daß die spezifische Leitfähigkeit des Additionsproduktes, gegenüber der des reinen Kupferazetates in wäßriger Lösung, dem Übergange des Elektrolyten aus dem binären in den ternären Zustand entsprechend, stark zugenommen hat. Dann zeigen die Zahlen aber noch die hier besonders wichtige Tatsache, daß die elektrolytische Dissoziation nicht mehr wie beim Glyzinkupfer mit der Verdünnung des Ammoniaks abnimmt, sondern fast konstant bleibt. Das geringe Ansteigen der Werte ist einmal darauf zurückzuführen, daß mit der Ammoniakkonzentration auch die schon oben erwähnte innere Reibung der Ionen abnimmt. Dann werden bei kleineren Ammoniakkonzentrationen weniger als 4 Moleküle Ammoniak aufgenommen, so daß die für die Konzentration des freien Ammoniaks berechnete Eigenleitfähigkeit $\varkappa'$ zu klein war.

Die Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte für Kupferazetate beweist also, daß in der ammoniakalischen Lösung nur Komplexe

vorliegen, in denen die Dissoziationsverhältnisse gleich sind. Im vorliegenden Falle befinden sich beide Säurereste im Ionenzustand. Demgegenüber zeigen die Tabellen 10 und 11 für Kupferglyzin eine starke Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration; d. h. es befinden sich mehrere verschieden dissoziierte Kupferglykokollammoniakate in der Lösung, die sämtlich miteinander im Gleichgewicht stehen, etwa nach folgendem Schema:

$$\left[\begin{matrix}2\ NH_3\\ H_2O\end{matrix}\ Cu(OOC{-}CH_2{-}NH_2)\right](OOC{-}CH_2{-}NH_2) + 2\ NH_3$$

$$\rightleftarrows\ [Cu4NH_3](OOC{-}CH_2{-}NH_2)_2$$

oder ähnlich.

Praktischer Teil.

A. Die verwendeten Lösungsmittel und Präparate.

I. Lösungsmittel.

1. Wasser.

Das zu den Leitfähigkeitsmessungen benutzte Wasser hatte eine Eigenleitfähigkeit von $0{,}9 \cdot 10^{-6}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm. Für die übrigen Versuche konnte das gewöhnliche destillierte Wasser verwendet werden, das jedoch für die Verteilungs- und Löslichkeitsmessungen zwecks Befreiung von der stets in geringer Menge vorhandenen Kohlensäure vor Gebrauch abgekocht wurde.

2. Ammoniak.

Die Ammoniaklösung wurde hergestellt durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak in gut ausgekochtes destilliertes Wasser. Die experimentell gefundenen Äquivalentleitfähigkeiten dieser Lösung waren bei 18°.

Tabelle 15.

Konz. d. NH_3 in Äquiv.	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,031
Λ (gefunden)	0,901	1,36	1,99	3,29	4,58	5,80
Λ (n. Kohlrausch)	0,89	1,35	2,0	3,3	4,6	5,75

3. Chloroform.

Käufliches reines Chloroform wurde nacheinander mit Schwefelsäure und reinem Wasser durchgeschüttelt, über Chlorkalzium getrocknet und destilliert.

4. Schwefelsäure.

Es kam nur die reinste Säure zur Anwendung. Nach einem qualitativen Versuch erwies sie sich für die hier in Frage kommenden Lichtwellen als vollkommen durchlässig.

II. Präparate.

1. Kupfer- und Kobaltglykokoll.

Als Ausgangsmaterial standen für die Darstellung dieser Komplexe größere Mengen reinen, nach Angaben von Kraut[16]) hergestellten

[16]) Annalen 266, 295 (1891).

Glykokolls zur Verfügung. Aus dieser wurden die Salze nach bekannten, bereits mehrfach beschriebenen Methoden[17]) dargestellt.

Für das Kupferglyzin ergaben einige Bestimmungen folgenden Gehalt an Kupfer:

Tabelle 16.

$Cu(CO_2 — CH_2 — NH_2)_2 \cdot H_2O$
Mol. Gew. 229,67.

Einwage von Cu-glyzin (g)	CuO in g (gefunden)	Prozent Cu (gefunden)	Prozent Cu (berechnet)
0,2358	0,0816	27,65	27,68
0,3006	0,1041	27,67	27,68
0,2417	0,0835	27,60	27,68

2. Kobaltisulfat.

Die Darstellung dieses Präparates geschah nach den Angaben von E. Oberer[18]) durch elektrolytische Oxydation einer Lösung von

24 g $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ in 75 ccm 8 n H_2SO_4.

Der Elektrolysenstrom hatte die Stromstärke von 1 Amp. bei einer Spannung von 22 Volt. Der über Nacht abgeschiedene grüne Kristallbrei wurde durch ein Glasfilter von der Mutterlauge getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und trocken gesaugt. Die Darstellung mußte wegen der leichten Reduzierbarkeit des Kobaltisulfates häufig wiederholt werden.

Das Kobaltipikolat und das Kupferazetat wurden mir von Herrn Prof. Dr. H. Ley in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt.

B. Die Messungen.

I. Messungen im Sichtbaren.

Die Methodik der quantitativen Absorptionsmessungen im Sichtbaren mit Hilfe des Spektralphotometers von König-Martens[19]) ist eingehend von F. Grünbaum[20]) durchgeprobt worden. Als homogene Lichtquelle stand eine Quecksilberdampflampe zur Verfügung. Die Emissionslinien des Quecksilbers: $\lambda = 435{,}5$, $\lambda = 546$ und $\lambda = 577$, erwiesen sich als sehr geeignet. In den dazwischenliegenden Spektralgebieten mußte das weiße Licht einer Nernstlampe verwendet werden. Während bei Benutzung des Quecksilberlichtes die Breite des Objektivspaltes fast ohne Einfluß blieb, zeigten sich die bei kontinuierlichem Lichte ausgeführten Messungen in beträchtlichem Maße abhängig von

[17]) Ber. **42**, 3894 (1909).
[18]) Diss. Zürich 1903.
[19]) Ann. d. Phys. **12**, 984 (1903).
[20]) Diss. Berlin 1902.

der Breite des Objektiv- wie auch des Okularspaltes. Die Tabelle 17 enthält einige für Kobaltiglyzin bei $\frac{1}{\lambda} = 1733$ ($\lambda = 577$) ermittelte log-k-Werte, die diese Abweichungen dartun. Der Okularspalt blieb bei diesen Beobachtungen unverändert.

Tabelle 17.

Lichtquelle	Spaltweite in mm	k	log k
Nernstlicht	0,7	86,54	1,937
„	0,3	84,01	1,924
„	0,1	81,82	1,913
Hg	beliebig	80,85	1,908

Da die Abweichungen ziemlich beträchtlich sind, wurde bei den mit weißem Licht ausgeführten Messungen der Objektivspalt stets so eng wie möglich gewählt (zwischen 0,05 und 0,1 mm). Das hatte jedoch zur Folge, daß in dem Spektralgebiet zwischen $\frac{1}{\lambda} = 2000$ und $\frac{1}{\lambda} = 2294$ die Helligkeit der Vergleichsfelder so sehr abnahm, daß genaue Messungen nicht mehr möglich waren.

Als Absorptionsgefäße konnten nur im Falle des Glyzinkobalts die von F. Grünbaum beschriebenen Röhren benutzt werden. Für die stark schwefelsauren Lösungen wurden besondere Gefäße verwendet. Diese Küvetten sind so gearbeitet, daß die Lösungen nicht mit Metallteilen in Berührung kommen können, und haben eine wirksame Länge von 2 bzw. 5 cm. Da sie durch eine Nickelindrahtumwicklung elektrisch heizbar sind, konnten mit ihnen auch die Untersuchungen bei erhöhter Temperatur ausgeführt werden.

Die Ablesungen geschahen zumeist in allen vier Quadranten des Teilkreises, und zwar immer mehrere Male hintereinander. Nach den Mittelwerten aus sämtlichen Beobachtungen wurden die oben definierten logarithmischen Molarextinktionen log k berechnet. k ist durch die Beziehung:

$$k = \frac{\log \operatorname{tg} W_1 - \log \operatorname{tg} W_2}{c \cdot d}$$

gegeben, wo W_1 und W_2 die abgelesenen Winkel, d die Schichtdicke in cm und c die Konzentration in Molen pro Liter bedeuten.

Im folgenden sollen die Messungen, die den Kurven in der Figur 1 zugrunde liegen, mitgeteilt werden. Es wurden je zwei Beobachtungsreihen mit verschiedenen Lösungen ausgeführt. Um günstige Winkeldifferenzen zu erhalten, mußten Konzentration und Schichtdicke häufig variiert werden.

Tabelle 18.

1. Kobaltiglyzin. $Co(CO_2 - CH_2 - NH_2)_3 \cdot 2H_2O$.

$\frac{1}{\lambda}$	Lichtquelle	Spaltweite	k 1. Lösg.	k 2. Lösg.	k Mittelwerte	log k Mittelwerte
1562	Nernstlicht	0,1	13,42	13,68	13,55	1,132
1587	„	0,1	17,87	18,20	18,04	1,256
1613	„	0,1	26,84	27,35	27,10	1,433
1626	„	0,1	32,96	33,13	33,05	1,519
1667	„	0,05	55,20	54,80	55,00	1,740
1695	„	0,05	68,40	68,70	68,55	1,836
1733	Hg	0,05	81,49	81,45	81,47	1,911
1754	Nernstlicht	0,05	90,37	89,33	89,85	1,954
1786	„	0,05	96,16	95,50	95,85	1,982
1831	Hg	0,05	101,8	100,7	101,3	2,006
1852	Nernstlicht	0,05	101,9	102,3	102,1	2,009
1887	„	0,1	100,4	102,3	101,4	2,006
1923	„	0,2	95,94	97,95	96,95	1,987
1961	„	0,5	95,72	95,06	95,39	1,980
2000	„	0,5	88,92	90,78	89,85	1,954
2294	Hg	0,5	21,04	21,98	21,51	1,333

Tabelle 19.

2. Kobalti-Pikolat. $Co(CO_2C_5H_2N)_3 \cdot H_2O$.

$\frac{1}{\lambda}$	Lichtquelle	Spaltweite	k 1. Lösg.	k 2. Lösg.	k Mittelwerte	log k Mittelwerte
1562	Nernstlicht	0,1	6,324	6,180	6,252	0,796
1613	„	0,1	12,85	12,74	12,80	1,107
1639	„	0,1	17,95	18,07	18,01	1,256
1667	„	0,05	26,92	27,54	27,23	1,435
1695	„	0,05	40,83	40,09	40,46	1,607
1733	Hg	0,05	59,57	59,30	59,44	1,774
1754	Nernstlicht	0,05	66,53	65,77	66,15	1,821
1786	„	0,05	79,62	78,89	79,26	1,899
1818	„	0,05	91,0	89,3	90,2	1,955
1831	Hg	0,05	95,5	93,3	94,4	1,975
1852	Nernstlicht	0,05	99,4	101,0	100,2	2,001
1887	„	0,1	106,7	104,7	105,7	2,024
1923	„	0,2	106,0	102,6	104,3	2,018
1961	„	0,5	103,8	100,0	101,9	2,008
2294	Hg	0,5	31,1	29,7	30,4	1,483

Tabelle 20.

3. Kobalti-Sulfat. $\frac{Co_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O}{2}$

$\frac{1}{\lambda}$	Lichtquelle	Spaltweite	k 1. Lösg.	k 2. Lösg.	k Mittelwerte	log k Mittelwerte
1515	Nernstl.	0,2	27,9	29,7	28,8	1,459
1562	„	0,1	34,1	35,5	34,8	1,542
1613	„	0,1	39,6	41,0	40,3	1,606

$\frac{1}{\lambda}$	Lichtquelle	Spaltweite	k 1. Lösg.	k 2. Lösg.	k Mittelwerte	log k Mittelwerte
1639	Nernstl.	0,1	42,0	42,7	42,4	1,627
1667	„	0,05	39,5	40,8	40,2	1,604
1733	Hg	0,05	31,9	33,1	32,5	1,512
1786	Nernstl.	0,05	25,6	26,2	25,9	1,414
1831	Hg	0,05	18,4	19,1	18,7	1,273
1852	Nernstl.	0,05	16,83	17,34	17,09	1,233
1887	„	0,1	14,03	14,29	14,16	1,151
1923	„	0,2	11,38	11,75	11,57	1,063
1961	„	0,5	10,02	10,16	10,09	1,009
2000	„	0,7	9,77	10,23	10,00	1,000
2041	„	0,7	9,46	10,19	9,83	0,992
2294	Hg	0,5	37,5	38,9	38,2	1,582

Um die Extinktionen des Kobaltiglyzins und -pikolats mit denen des Kobaltisulfats vergleichen zu können, sind in der Tabelle 20 die log k-Werte auf das halbe Molekül, also $\frac{Co_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O}{2}$ bezogen.

Infolge des leichten Zerfalls des Kobaltisulfats, selbst bei Anwesenheit von starker Schwefelsäure, mußte jedesmal vor und nach den Messungen der Gehalt an Co‴-Ionen ermittelt werden. In einfacher Weise konnten diese Bestimmungen maßanalytisch, nach der Permanganatmethode durchgeführt werden[21]). 50 ccm der Kobaltisulfatlösung wurden zu einer bekannten Menge Ferrosulfatlösung gegeben und das überschüssige Eisen durch Titrieren mit Kaliumpermanganat oxydiert.

In der folgenden Tabelle 21 ist der Gehalt der zu den Messungen benutzten Lösungen an Kobaltisalz in Prozenten angegeben. Der Einfachheit halber sind auch die Werte der Lösungen hier beigefügt, die für die im folgenden zu besprechenden Versuche im Ultraviolett benutzt wurden:

Tabelle 21.

	Messung im Sichtbaren 1. Lösung	2. Lösung	Messung im Ultraviolett 1. Lösung	2. Lösung
vor der Messung	86,9	86,2	90,4	89,6
nach der Messsung	83,1	83,0	86,2	86,0
im Mittel	85,0	84,6	88,3	88,8

Es zeigte sich, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Kobaltisulfats mit der Temperatur stark zunimmt, weshalb bei allen Operationen mit diesem Salze bei möglichst tiefen Temperaturen gearbeitet werden mußte. Auch wurden die zu den Messungen benutzten Küvetten und sonstigen Gefäße stets vorgekühlt.

[21]) Oberer, Diss. Zürich 1903.

II. Messungen im Ultraviolett.

Über die Methodik der quantitativen Absorptionsmessungen im ultravioletten Teile des Spektrums ist bereits verschiedentlich berichtet [22]). Als Lichtquelle diente ein kondensierter Funke zwischen Eisen-Nickel-Elekroden. Während für größere Schichtdicken zur Aufnahme der Lösungen die bekannten Balygefäße Verwendung finden konnten, wurden in Gebieten stärkerer Absorptionen ausschließlich kleine säurefeste Quarztröge von 1 cm wirksamer Länge benutzt.

Es folgen die Zusammenstellungen der Messungen im Ultraviolett. Die Molarextinktion k ist hier gegeben durch die Beziehung: $k = \frac{n}{c \cdot d} \cdot \log \frac{T}{T_0}$, in der n den Schwarzschildschen Plattenfaktor und T und T_0 die Belichtungszeiten der Lösung bzw. des Lösungsmittels bedeuten.

Tabelle 22.

1. Kobaltiglyzin.

k	log k	$\frac{1}{\lambda}$			
28,45	1,454	2290 ⟷ 2358			
33,46	1,525	2268	2382		
38,90	1,590	2243	2410		
44,36	1,647	—	2420	3002 ⟷ 3114	
45,79	1,661	2224	2426	—	—
55,98	1,748		2455	2954	3167
88,72	1,948		2492	2868	3240
116,7	2,067		2550	2829	3265
140,0	2,146		2581 ⟷ 2788		3287
177,4	2,249				3310
233,3	2,368				3347
289,4	2,461				3370
466,7	2,669				3440
723,6	2,860				3508
1167	3,067				3565
1809	3,257				3613
2917	3,465				3724
7236	3,860				3922
11670	4,067				4020

[22]) Siehe auch besonders H. Ley u. F. Volbert, Z. f. wissensch. Photographie **23**, 41 (1924).

Tabelle 23.

2. Kobaltipikolat.

k	log k	$\frac{1}{\lambda}$		
33,46	1,525	2290←→2348		
38,90	1,590	2265	2372	
45,79	1,661	2240	2392	
55,98	1,748		2408	
88,72	1,948		2455	
116,7	2,067		2474	
130,3	2,115		2486	
157,5	2,197		2503	2828←→2980
186,4	2,271		2530	2795 3015
209,9	2,322		2571	2760 3038
223,3	2,368		2613←→2720	3050
251,3	2,400			3064
289,4	2,461			3078
320,6	2,506			3085
466,7	2,669			3130
723,6	2,860			3180
1167	3,067			3230
1809	3,257			3280
11670	3,465			3340

Tabelle 24.

3. Kobaltisulfat.

k	log k		$\frac{1}{\lambda}$	
28,00	1,447	2264		
32.6	1,513	2279		
36,2	1,559	2305	2660←→	2780
44,4	1,647	2370←→	2616	2828
50,2	1,701			2854
58,4	1,766			2873
72,4	1,860			2930
100,5	2,002			2982
145	2,161			3041
201	2,303			3079
362	2,559			3190
583,5	2,766			3280

III. Verteilungsversuche.

Zur Ausführung der Verteilungsversuche wurden je 50 ccm Chloroform und Ammoniaklösung in einen etwa 150 ccm fassenden Scheidetrichter gegeben. Das Abmessen der Flüssigkeiten geschah zumeist mit gut geeichten Pipetten, bei starken Ammoniakkonzentrationen jedoch mit Hilfe eines auf Ausfluß geeichten Meßkölbchens. Nach Zugabe der abgewogenen Kupfersalzmenge wurde der Scheidetrichter

unter häufigem Umschütteln für die Dauer von etwa einer halben Stunde in einem auf 20° C gehaltenen Thermostaten gelassen. Dann konnte die Chloroformschicht abgelassen und nach Zusatz von Methylorange als Indikator mit Salzsäure titriert werden. Die besten Werte ergaben sich bei Ammoniakkonzentrationen von etwa C = 1 bis 4 Bei geringeren Konzentrationen hatten Titrationsfehler einen beträchtlichen Einfluß, während bei großen Konzentrationen durch Diffusion bedingte Verluste an Ammoniak in der Chloroformphase die Genauigkeit der Resultate wesentlich einschränkten. Die oben diskutierte Tabelle 7 enthält einige n-Werte, die bei gleichen Ammoniakkonzentrationen beobachtet wurden. Aus dieser ist zu ersehen, daß die Abweichungen 2% nicht überschreiten.

IV. Löslichkeitsversuche.

Damit die Konzentrationsgrößen in der nach der Reaktion: $Cu(CO_2 - CH_2 - NH_2)_2 + n\,NH_3 = Cu\,nNH_3(CO_2 - CH_2 - NH_2)_2$ aufgestellten Massenwirkungsgleichung:

$$\frac{C \cdot C_1^{\,n}}{C_2} = K'$$ [23])

bestimmbar werden, muß sich der Vorgang in einer in bezug auf Glyzinkupfer gesättigten Lösung abspielen. Es wird dann die Konzentration des letzteren (C) konstant. Die der gebildeten Ammoniakate C_2 ist gegeben durch die Differenz: $C_2 = C' - C$. C' bedeutet hier die auf Glyzinkupfer bezogene Konzentration der gesamten in der Lösung vorhandenen Kupfersalzmenge, die experimentell zu ermitteln ist. Für die Größe C, die Löslichkeit des Kupferglykokolls in Wasser, ergaben sich aus verschiedenen Bestimmungen diese Werte:

0,0236
0,0248
0,0254
0,0244

im Mittel: 0,0246 = C.

Zur Ausführung der Versuche wurden hinreichende Mengen des Salzes mit 50 ccm Wasser bzw. Ammoniak in gut schließende Kölbchen gegeben und im Thermostaten bei 18° C durch einen Elektromotor kräftig geschüttelt. Nach etwa 10 Stunden war der Sättigungszustand erreicht. Die Lösung wurde jetzt schnell vom Bodenkörper abgegossen und durch ein kleines Papierfilter gereinigt. Je 10 ccm Lösung wurden dann in kleinen Glasschälchen auf dem

[23]) Vgl. S. 14.

Wasserbade zur Trockne eingedampft und die Menge des Rückstandes durch Wägen bestimmt.

In der Tabelle 25 sind für verschiedene Ammoniakkonzentrationen C_0 die gefundenen Gesamtkupferkonzentrationen C′ und die daraus berechneten Konzentrationen des gebildeten Ammoniakats C_2 zusammengestellt:

Tabelle 25.

$C_0 (NH_3)$	C′ 1. Vers.	C′ 2. Vers.	C′ Mittelwerte	C	$C_2 = C' - C$
0,0779	0,0398	0,0385	0,0392	0,0246	0,0146
0,1853	0,0588	0,0570	0,0579	0,0246	0,0333
0,5532	0,1178	0,1179	0,1179	0,0246	0,0933
0,9181	0,1708	0,1688	0,1698	0,0246	0,1452

V. Leitfähigkeitsmessungen.

Die Versuchsanordnung bei der Ausführung dieser Messungen wich von der allgemein üblichen kaum ab. Zur Verwendung gelangte die Kohlrauschsche Walzenbrücke, deren Widerstandsdraht genau korrigiert war. Die Widerstandskapazität des benutzten Cantorschen Leitfähigkeitsgefäßes wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert; sie schwankte etwas zwischen den Werten: $\frac{l}{q} = 0{,}3036$ bis $0{,}3040$.

Zusammenfassung.

1. Die optischen Messungen haben für das Kobaltiglykokoll die Beständigkeit der Farbe gegenüber verschiedenen Einflüssen dargetan und damit einen Beweis für den äußerst gesättigten Charakter dieses Komplexes erbracht.
2. Ganz anders ist das Verhalten des Kupferglykokolls, das eine große Tendenz zur Addition von Ammoniak besitzt. Verteilungsversuche zeigten, daß die Zahl der aufgenommenen Moleküle mit der Ammoniakkonzentration zunimmt und bei großen Konzentrationen über den Wert 2 hinausgeht.
3. Löslichkeitsversuche bestätigten diesen Befund für geringere Ammoniakkonzentrationen. Durch diese Messungen wurde die Existenz eines Komplexes $Cu(CO_2CH_2NH_2)_2 \cdot NH_3$ nachgewiesen.
4. Eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Gemisches Kupferglyzin und Ammoniak gegenüber der der Komponenten bewies, daß bei der Aufnahme von Ammoniak Ionenbildung und damit eine intramolekulare Umwandlung im Komplex stattfindet.
5. Messungen der Leitfähigkeit des Gemisches Kupferazetat Ammoniak bestätigten diesen Befund.

Lebenslauf.

Am 4. Juli 1899 wurde ich als ältester Sohn des Kaufmanns Everhard Topp zu Beckum i. W. geboren. Nach vierjährigem Besuche der Volksschule wurde ich Ostern 1910 Schüler des humanistischen Gymnasiums zu Beckum. Am 18. Juni 1918 bestand ich die Reifeprüfung und wurde gleich darauf zum Heeresdienst einberufen. Im November wurde ich schwer verwundet und blieb bis zum Herbst 1920 in Lazarettbehandlung. Nach meiner Entlassung studierte ich in Münster Chemie, Physik, Geologie und Mathematik. Im Dezember 1921 bestand ich das anorganische und ein Jahr später das organische Verbandsexamen.